

明 細 書

インク組成物、それを用いたインクジェット記録方法および記録物

技術分野

- [0001] 本発明は、インクジェット記録に好適なインク組成物、特に、耐ブロンズ性に優れたインク組成物、それを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物に関する。

背景技術

- [0002] インクジェット記録は、微細なノズルからインク組成物を小滴として吐出し、文字や画像(以下、単に「画像」ということもある。)を記録媒体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては、電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインク組成物を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や画像を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインク組成物を吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や画像を記録する方法等が実用化されている。
- [0003] また、インクジェット記録用のインク組成物としては、安全性や印字特性の面から各種染料を水または有機溶剤、あるいはそれらの混合液に溶解させたものが一般的であるが、様々な特性において、万年筆やボールペンの様な筆記具用インク組成物に比較し、より厳密な条件が要求される。
- [0004] 特に、近年になって、広告用の印刷物の作成にインクジェットプリンタが採用されるようになって来ていることもあって、複数のインク組成物を使用してカラー画像を形成する際には一段と厳しい要求がなされるようになってきている。
- なぜなら、複数のインク組成物によって形成されたカラー画像にあっては、一色でも色相の劣るものが存在すると、その色相のために画像全体としての色バランスが劣り、品質の高い画像が得られがたいことになるからである。
- 特に、色材として金属フタロシアニン系染料を使用したインク組成物においては、ベタ印刷(100 %Dutyの塗りつぶし印刷)など高Dutyで印刷を行った部分に赤浮き現象(以下、「ブロンズ現象」という)が見られる等がある。このような場合、画像全体と

しての色バランスが不均一となって画像品質を低下させるため、その改善が望まれている。

また、近年では写真調に近い風合いを持つ記録媒体として光沢紙が多く採用されるようになっているが、特定の色がブロンズ現象を起こすことにより印刷物表面での光沢感にバラツキが生じ、画像の風合いを著しく損ねてしまうことから、画像全体の光沢感を保つ観点からも、その改善が強く望まれるところである。

[0005] また、上記のようなインク組成物を用いて作成された印刷物が、室内は勿論のこと室外にも設置されることがあるため、太陽光を初めとして種々の光や外気(オゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物等)に晒されることとなり、耐光性、耐ガス性に優れたインク組成物の開発がなされているが、特に、耐ガス性の改善を図ったシアンインク組成物においてブロンズ現象が目立ちその改善が望まれている。

[0006] また、インクジェット記録用インク組成物において、水に対する溶解性の乏しい染料を用いた場合などにおいて、酸性度の強い記録媒体に印刷を行うと、いわゆるブロンズ現象が起こることが知られている。

この対策としてpH維持剤としてアルコールアミン類を添加することや、紙中への浸透力を上げることが一般的に行われている。基本的にブロンズ現象は紙表面でインク組成物が乾燥することによる、染料の結晶化が原因とされ、上記方法はこの溶解性を上げることにより結晶化を防ぐ、もしくは結晶化する前に紙中に浸透させるという観点から、有効である。しかしながら、前者は添加によりpHが容易に11付近に上昇してしまい、プリンタのノズルの腐食を引き起こすことや、さらには人体への影響が懸念され、後者は浸透性が過剰に増した場合、いわゆるブリード現象等その他の印刷品質の悪化が引き起こされ、万全の解決策ではない。

これらに代わる対策として、この課題を解決する為に2-オキソ-オキサゾリドンや、1, 3-ビス(β -ヒドロキシエチル)尿素を添加したインク組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

また、塩基性アミノ酸を添加することでこの課題の解決を図ったインク組成物が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

しかし、残念ながら、本発明者らの種々の調査・研究の結果から、上記に記載され

ているような対策を用いても、本発明の課題とするところの印刷物堅牢性(耐光性・耐ガス性)に優れたシアン系染料を用いたインク組成物においては、ブロンズ現象の解消・緩和にはなんら効果がないことが判明した。

[0007] 特許文献1:特開平6-25575号公報

特許文献2:特開平7-228810号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明は、上記のような事情を考慮してなされたものであって、その目的とするところは、印刷物堅牢性(主に耐ガス性、耐光性)に優れたインク組成物を提供すること、更にブロンズ現象の点でも改善されたインク組成物を提供すること、更に耐目詰り性の点でも改善されたインク組成物を提供すること、それらを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物を提供することである。

課題を解決するための手段

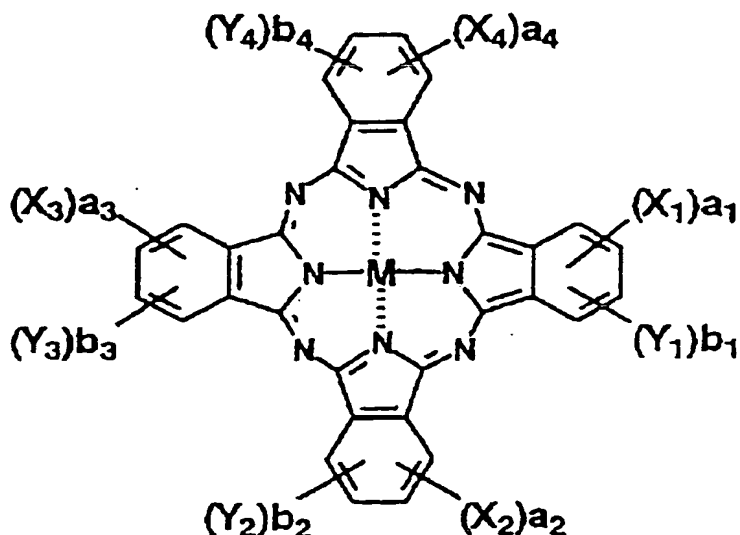
[0009] 本発明者らは、種々の公知のシアン系染料の耐光性、耐ガス性、ブロンズ現象の防止策等について更なる調査・研究を続けた結果、シアン系染料を含有するインク組成物にカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を添加したところ、特定のシアン染料に対しては一段とその改善が見られること、さらには添加するカルボキシル基を有する化合物の塩がリチウム塩である場合、ブロンズ現象の改善効果も著しく優れ、耐目詰り性においても著しく良好な結果を示すことを見だし、この知見に基づき本発明を完成したものである。

[0010] すなわち上記課題は以下の発明により解決された。

(1)少なくとも、水と下記一般式(I)で表されるシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含んでなることを特徴とするインク組成物。

[0011] 一般式(I)

[化3]



[0012] (式中 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-Z$ 及び $-\text{SO}_2-Z$ のいずれかを表す。ここで、 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々の基は、さらに置換基を有していてもよい。

a_1 〜 a_4 および b_1 〜 b_4 は、それぞれ X_1 〜 X_4 および Y_1 〜 Y_4 の置換基数を表す。そして a_1 〜 a_4 は、それぞれ独立に、0〜4の整数であり、すべてが同時に0になることはない。

$b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

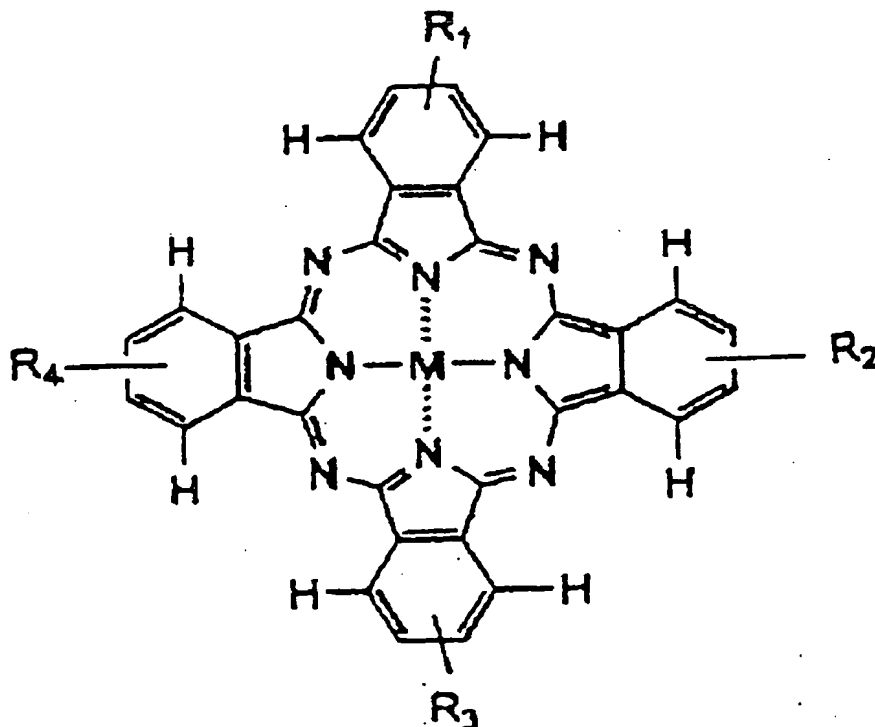
Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

但し、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。）

(2) 前記一般式(I)で表されるシアン系染料が下記一般式(II)で表されることを特徴とする(1)記載のインク組成物。

[0013] 一般式(II)

[化4]



[0014] (式中、Mは一般式(I)におけると同義であり、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に $-\text{SO}_2\text{Z}$ を表す。Zは一般式(I)におけると同義である。但し、4つのZのうち少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。)

(3) 前記シアン系染料が、前記一般式(II)におけるMが銅元素であり、イオン性親水性基を有するZがスルホアルキル基である(2)記載のインク組成物。

(4)前記スルホアルキル基のカウンターカチオンがリチウムカチオンである(3)に記載のインク組成物。

[0015] (5)前記カルボキシシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、カルボキシシル基を1つ有する芳香族化合物及び／又はその塩である、(1)～(4)のいずれか1項に記載のインク組成物。

[0016] (6)前記カルボキシシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩である、(1)～(5)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0017] (7)前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシシル基と、 $-OR$ 基(R は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基)とを有する化合物である、(6)に記載のインク組成物。

(8)前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシシル基を一つと、 $-OR$ 基(R は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基)を一つとを有する化合物である、(7)に記載のインク組成物。

(9)前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、2位にカルボキシシル基を有する化合物及び／又はその塩である、(6)～(8)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0018] (10)前記2位にカルボキシシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、6-プロポキシ-2-ナフトエ酸及びそれらの塩の少なくとも一種である、(9)に記載のインク組成物。

(11)前記塩が、リチウム塩である、(1)～(10)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0019] (12)前記カルボキシシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量に対して0.1～10重量%含んでなる、(1)～(11)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0020] (13)前記シアン系染料と、前記カルボキシシル基を有する芳香族化合物及び／又は

その塩の含有比率が、重量比で1:0.1～1:10の範囲である、(1)～(12)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0021] (14)更に、ノニオン系界面活性剤を含んでなる、(1)～(13)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0022] (15)前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤である、(14)に記載のインク組成物。

[0023] (16)前記ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1～5重量%含んでなる、(14)または(15)に記載のインク組成物。

[0024] (17)更に、浸透促進剤を含んでなる、(1)～(16)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0025] (18)前記浸透促進剤が、グリコールエーテルである、(17)に記載のインク組成物。

[0026] (19)20℃におけるインク組成物のpHが、8.0～10.5である、(1)～(18)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0027] (20)インクジェット記録方法において用いられる、(1)～(19)のいずれか一項に記載のインク組成物。

[0028] (21)前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である、(20)に記載のインク組成物。

[0029] (22)インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として(1)～(21)のいずれか一項に記載のインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

(23)(1)～(21)のいずれか一項に記載のインク組成物を用いて記録された、又は(22)に記載の記録方法により記録されたことを特徴とする記録物。

発明の効果

[0030] 本発明は、インク組成物の着色剤として上記一般式(I)で表わされる金属フタロシアン系染料を使用し、カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含有させることにより、該インク組成物を用いて記録したものは、印刷物堅牢性(主に耐ガス性、耐光性)に優れ、ブロンズ現象の生じない画像が得られるという優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例及び比較例で使用了染料(C. I. ダイレクトブルー199)の分光特性(吸収波長)を示す図である。

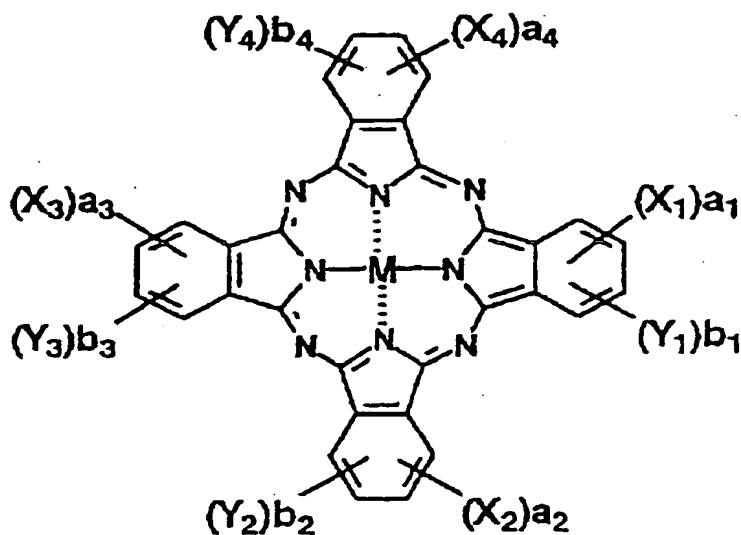
発明を実施するための最良の形態

[0032] 本発明のインク組成物は、水又は、水と水溶性有機溶剤からなる水性媒体中に、少なくとも下記一般式(I)で表されるシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含有し、必要に応じ、保湿剤、粘度調整剤、pH調整剤やその他の添加剤を含んでなることができる。

まず、本発明のインク組成物で使用される一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。

[0033] 一般式(I)

[化5]



[0034] 前記一般式(I)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ または $-SO_2-Z$ を表し、特に $-SO_2-Z$ が好ましい。

[0035] Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキ

ル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、さらに置換アルキル基、置換アリール基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

[0036] Zが表す置換または無置換のアルキル基は、炭素原子数が1〜30のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

[0037] Zが表す置換または無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5〜30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

[0038] Zが表す置換または無置換のアルケニル基は、炭素原子数が2〜30のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

[0039] Zが表す置換または無置換のアラルキル基は、炭素原子数が7〜30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

[0040] Zが表す置換または無置換のアリール基は、炭素原子数が6〜30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

[0041] Zが表すヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であっても良い。以下にZで表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、

ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中では芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。

これらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。

- [0042] Y₁、Y₂、Y₃及びY₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

- [0043] Y₁、Y₂、Y₃、Y₄及びZがさらに置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基をさらに有してもよい。

- [0044] ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子);炭素数1-12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7-18のアラルキル基、炭素数2-12のアルケニル基、炭素数2-12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、側鎖を有していてもよい炭素数3-12のシクロアルキル基、側鎖を有していてもよい炭素数3-12のシクロアルケニル基(上記基の具体的例として、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2

ーメチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル);アリール基(例えば、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2, 4-ジ-tert-アミルフェニル);ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル);アルコキシ基(例えば、メキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メチルスルホニルエトキシ);アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルボニルフェノキシ、3-メトキシカルボニルフェノキシ);アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド);アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ);アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ);ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド);スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ);アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ);アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ);アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ);スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド);カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル);スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル);スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、フェニルスルホニル、4-メチルフェニルスルホニル);アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル);ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ);アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ヒバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ);アシルオキシ基(例えば、アセトキシ);カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ);シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ);アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ);イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド);ヘテロ環チオ基(例えば、2

ーベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ);スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル);ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル);アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル);アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル);イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基);その他シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。これらの置換基の中でも、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基およびイオン性親水性基が好ましく、中でもヒドロキシ基

、スルファモイル基、イオン性親水性基が特に好ましい。

[0045] 一般式(I)において $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。そして $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0-4の整数であり、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0-4の整数である。ここで、 $a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ が2以上の整数であるとき、複数の $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0046] a_1 および b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0-4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_1 が1または2を表し、 b_1 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_1 が1を表し、 b_1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

[0047] a_2 および b_2 は、 $a_2 + b_2 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0-4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_2 が1または2を表し、 b_2 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_2 が1を表し、 b_2 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

[0048] a_3 および b_3 は、 $a_3 + b_3 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0-4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_3 が1または2を表し、 b_3 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_3 が1を表し、 b_3 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

[0049] a_4 および b_4 は、 $a_4 + b_4 = 4$ の関係を満たし、それぞれ独立に、0-4の整数を表し、特に好ましいのは、 a_4 が1または2を表し、 b_4 が3または2を表す組み合わせであり、その中でも a_4 が1を表し、 b_4 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

[0050] Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化

物を表す。

- [0051] Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、 Si(OH)_2 、 Cr(OH)_2 、 Sn(OH)_2 等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、 AlCl 、 SiCl_2 、 VCl 、 VCl_2 、 VOCl 、 FeCl 、 GaCl 、 ZrCl 等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。
- [0052] また、一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、 Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成してもよく、そのとき複数個存在するMは、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。
- [0053] Lで表される2価の連結基は、オキシ基 $-\text{O}-$ 、チオ基 $-\text{S}-$ 、カルボニル基 $-\text{CO}-$ 、スルホニル基 $-\text{SO}_2-$ 、イミノ基 $-\text{NH}-$ 、メチレン基 $-\text{CH}_2-$ 、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。
- [0054] 上記一般式(I)において、フタロシアニン化合物の分子量は750〜3000の範囲が好ましく、さらに995〜2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995〜2000の分子量が好ましく、特に995〜1800の範囲の分子量が最も好ましい。
- [0055] 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物が、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、 Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成する場合において、好ましい分子量、例えば特に好ましい分子量は、上記記載の特に好ましい分子量(995〜1800の範囲)の2倍(2量体の場合)、または3倍(3量体の場合)である。ここで、上記2または3量体の好ましい分子量は、連結基Lを含んだ値である。
- [0056] 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。
- [0057] 置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基($-\text{SO}_3^-\text{X}^+$)、カルボキシル基($-\text{COO}^-\text{X}^+$)、および4級アンモニウム基($-\text{N}^+\text{RR}'\text{R}''\text{X}^-$)、アシルスルファモイル基($-\text{SO}_2$

N^+X^-COR)、スルホニルカルバモイル基($-CON^+X^-SO_2R$)、スルホニルスルファモイル基($-SO_2N^+X^-SO_2R$)等が含まれる。好ましくは、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基であり、特にスルホ基が好ましい。スルホ基、カルボキシル基、アシルスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基およびスルホニルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アンモニウムイオン、有機カチオン(例、テトラメチルグアニジニウムイオン)、有機及び／又は無機アニオン(例、ハロゲンイオン、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン)が含まれる。なお、上記カッコ内のXは、水素原子または対イオン、R、R'、R''は置換基を表す。

[0058] 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有する基が少なくとも1つ存在しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物としては、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも2個有するものが好ましく、複数のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものがより好ましく、その中でも一分子中にスルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

[0059] 上記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記(イ)～(ハ)の組み合わせを有する化合物である。

[0060] (イ) X_1-X_4 に関しては、これらが、それぞれ独立に、 $-SO_2-Z$ が好ましい。

(ロ) Zに関しては、これらが、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

(ハ) Y_1-Y_4 に関しては、これらが、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ニ) $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に1であることが好ましい。 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に、3または2であることが好ましく、特に3であることが好ましい。

(ホ) Mは、Cu、Ni、Zn、またはAlであることが好ましく、なかでもCuであることが最も好ましい。

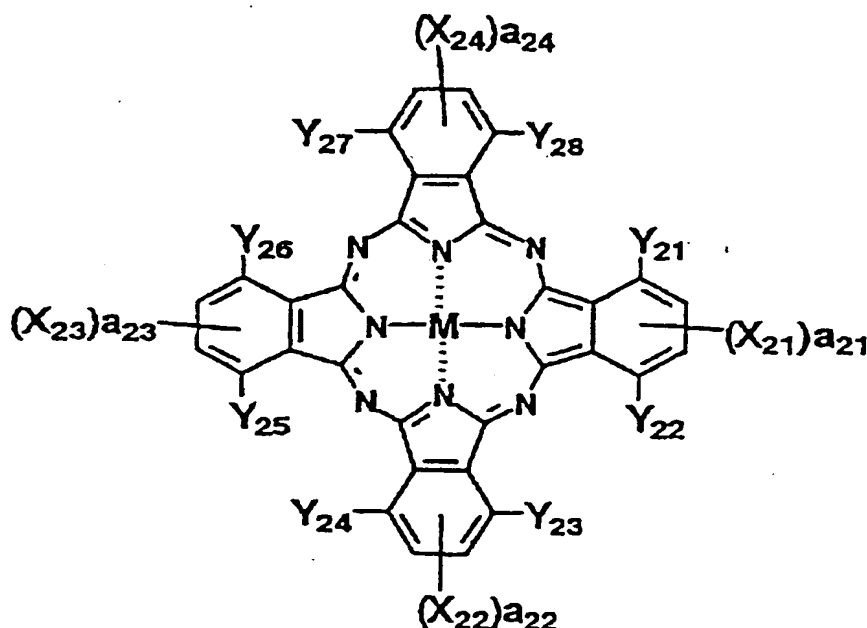
(ヘ) フタロシアニン化合物の分子量は、750～3000の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

[0061] 前記一般式(I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

[0062] 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式(III)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明で用いる一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

[0063] 一般式(III)

[化6]



[0064] 前記一般式(III)において、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-Z$ および $-\text{SO}_2-Z$ のいずれかを表し、特に $-\text{SO}_2-Z$ が好ましい。

Z に関しては、一般式(I)の中の Z と同義であり、好ましい例も同じである。

[0065] $Y_{21}-Y_{28}$ に関しては、それぞれ独立に一般式(I)の中の Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。

$a_{21}-a_{24}$ は、 $4 \leq a_{21} + a_{22} + a_{23} + a_{24} \leq 8$ 、好ましくは $4 \leq a_{21} + a_{22} + a_{23} + a_{24} \leq 6$ を満たし、かつそれぞれ独立に1または2の整数を表す。特に好ましくは $a_{21} = a_{22} = a_{23} = a_{24} = 1$ の場合である。

[0066] M は前記一般式(I)における M と同義である。

X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} 、 X_{24} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} 、 Y_{24} 、 Y_{25} 、 Y_{26} 、 Y_{27} および Y_{28} の少なくとも1つは、イオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有する基である。

イオン性親水性基の例は、一般式(I)における X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0067] 一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物は、イオン性親水性基またはイオン性親水性基を置換基として有する基が一分子中に少なくとも1つ存在しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。このような観点から、一般式(

III)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも2個有するものが好ましく、複数個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるものがより好ましく、その中でも一分子中にスルホ基を少なくとも2個有するものが最も好ましい。

[0068] 上記一般式(III)において、フタロシアニン化合物の分子量は750〜3000の範囲が好ましく、さらに995〜2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995〜2000の分子量が好ましく、特に995〜1800の範囲の分子量が最も好ましい。

但し、本発明における一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物が、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成する場合において、好ましい分子量、例えば特に好ましい分子量は、上記記載の特に好ましい分子量(995〜1800の範囲)の2倍(2量体の場合)、または3倍(3量体の場合)である。ここで、上記2または3量体の好ましい分子量は、連結基Lを含んだ値である。

[0069] 上記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい化合物は、下記(i)〜(h)の組み合わせを有する化合物である。

[0070] (i) $X_{21} - X_{24}$ に関しては、それぞれ独立に、 $-SO_2-Z$ が好ましい。

(ロ) Zに関しては、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が好ましく、置換アルキル基が最も好ましい。

(ハ) $Y_{21} - Y_{28}$ に関しては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

(ニ) $a_{11} - a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、特に $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ であることが好ましい。

(ホ) Mは、Cu、Ni、Zn、またはAlであることが好ましく、なかでもCuであることが最も

好ましい。

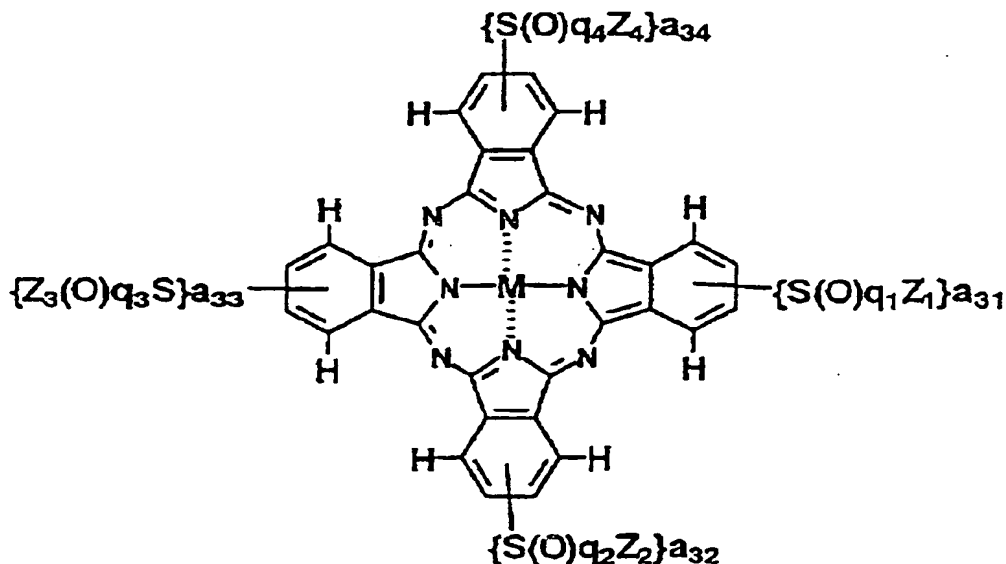
(へ)フタロシアニン化合物の分子量は、750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

[0071] 前記一般式(III)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

[0072] 一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、下記一般式(IV)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明で用いる一般式(IV)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

[0073] 一般式(IV)

[化7]



[0074] 一般式(IV)の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 に関しては、それぞれ独立に一般式(I)中のZと同義であり、好ましい例も同じである。

[0075] q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に2であることが好ま

しく、その中でも $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ であることが最も好ましい。

a_{31} 、 a_{32} 、 a_{33} 、 a_{34} は、それぞれ独立に、1または2の整数を表し、特に1であることが好ましく、その中でも $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ であることが最も好ましい。

[0076] Mは、前記一般式(I)におけるMと同義である。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 および Z_4 の少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。

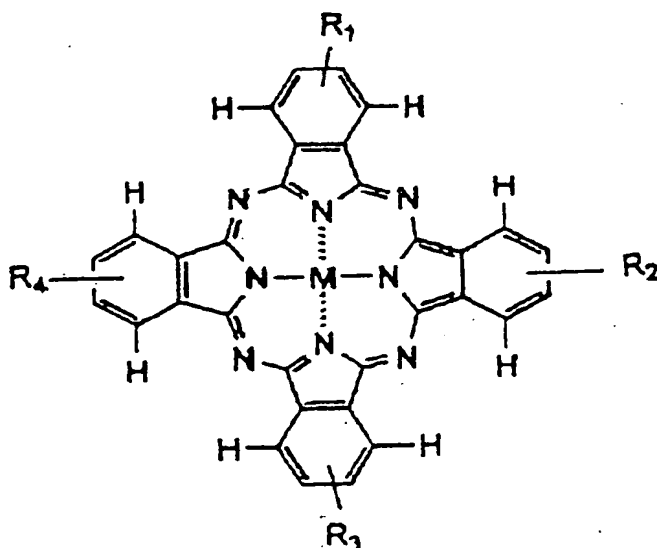
イオン性親水性基の例は、前記一般式(I)におけるZの例と同義であり、好ましい例も同じである。

フタロシアニン化合物の分子量は、750～2500の範囲が好ましく、更に995～2500の範囲の分子量が好ましく、その中でも995～2000の範囲の分子量が好ましく、特に995～1800の範囲の分子量が最も好ましい。

[0077] 本発明で用いる一般式(I)で表される化合物の中では、下記一般式(II)で表される化合物が特に好ましい。

[0078] 一般式(II)

[化8]

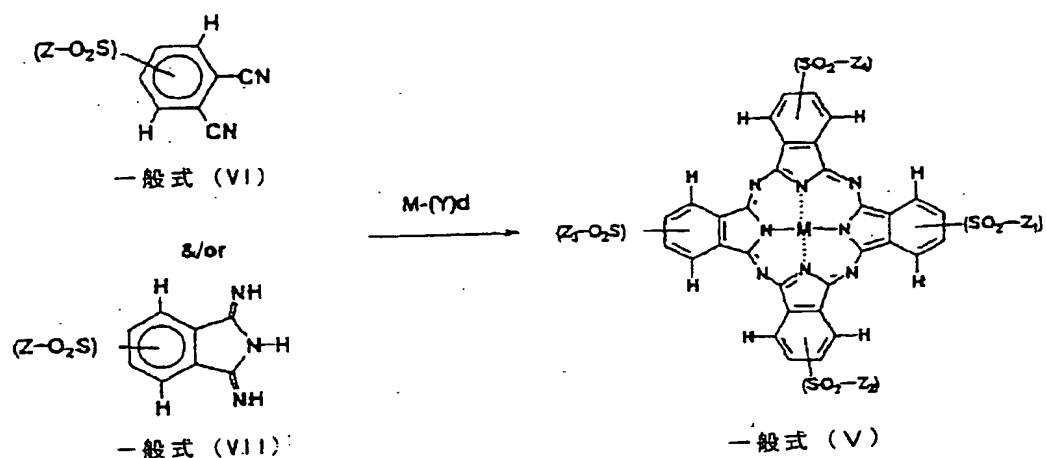


式中、Mは一般式(I)におけると同義であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に $-\text{SO}_2\text{Z}$ を表す。Zは一般式(I)におけるZと同義であり、好ましい例も同じである。但し、4つのZのうち少なくとも1つはイオン性親水性基を置換基として有する。

[0079] 上記化合物のうち、一般式(II)におけるMが銅元素であり、イオン性親水性基を置換基として有するZがスルホアルキル基である化合物がより好ましく、さらにはスルホ基が塩の状態であり、塩を形成する対カチオンがリチウムカチオンである化合物が好ましい。

[0080] 本発明で用いることのできる下記一般式(V)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記一般式(VI)で表されるフタロニトリル化合物及び／又は下記一般式(VII)で表されるジイミノインドリン誘導体と $M-(Y)_d$ で表される金属誘導体を反応させることにより合成される。なお、式中、Z及び Z_1-Z_4 は一般式(I)におけるZと同義であり、Mは一般式(I)におけるMと同義である。Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1-4の整数である。 $M-(Y)_d$ で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

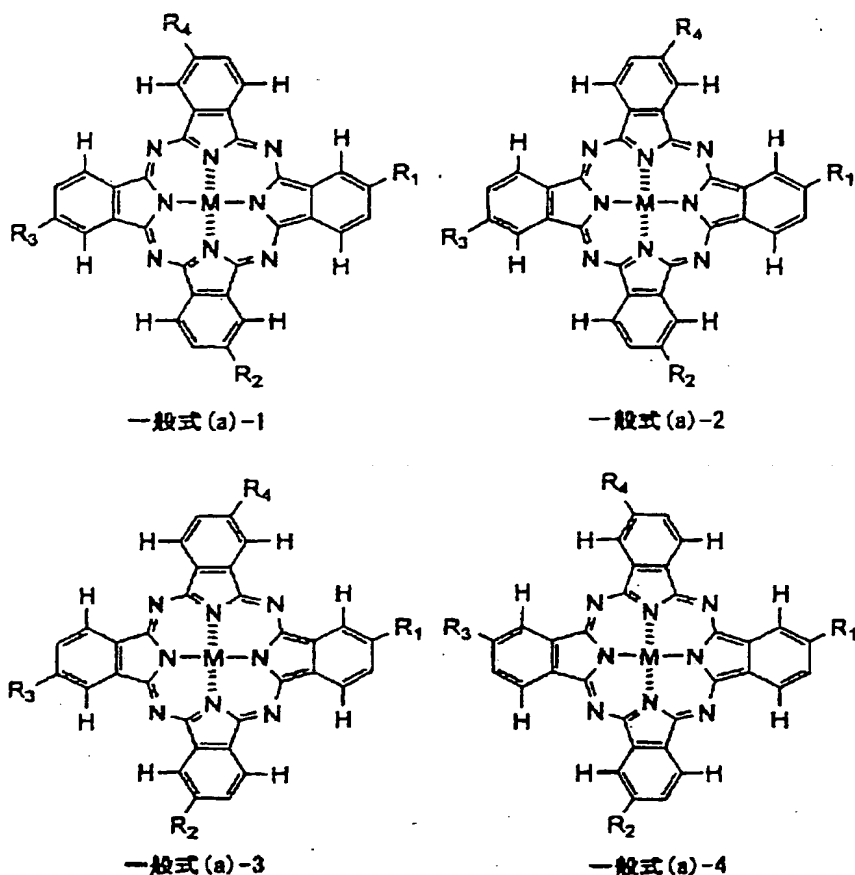
[0081] [化9]



[0082] このようにして得られる前記一般式(V)で表される化合物は通常、 $R_1(SO_2-Z_1)$ 、 $R_2(SO_2-Z_2)$ 、 $R_3(SO_2-Z_3)$ 、 $R_4(SO_2-Z_4)$ の各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物の混合物となっている。

さらに、置換基の異なる2種類以上の一般式(VI)及び／又は一般式(VII)を用いて染料を調製する場合には、一般式(V)で表される化合物は、置換基の種類、位置が異なる染料混合物となっている。

[0083] [化10]

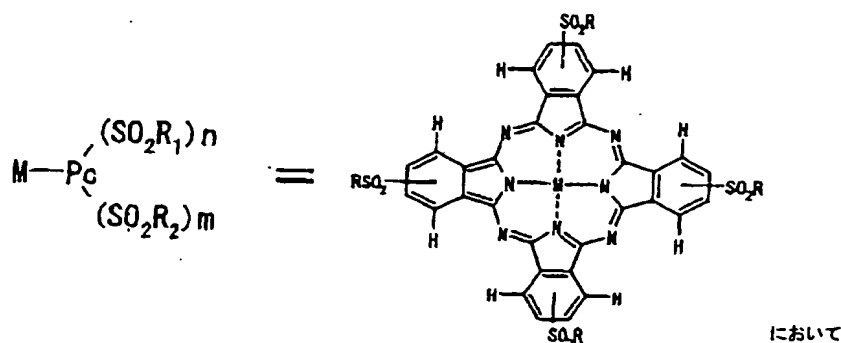


[0084] 本発明に用いるシアン染料の例としては、特開2002-249677号、同2003-213167号、同2003-213168号公報のほか、特願2003-13792号明細書中に記載の該当する構造の化合物を挙げることができるが、特に好ましいものは下記表に挙げるものである。表1、表2に記載の化合物については、上記公報もしくは明細書中に記載の方法で合成できる。もちろん、出発化合物、色素中間体および合成方法について、これらに限定されるものではない。

[0085] [表1]

| 一般式(V)において、 | | | | | |
|-------------|----|---|---|---|---|
| | M | Z ₁ | Z ₂ | Z ₃ | Z ₄ |
| 化合物A | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Na | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Na | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Na | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Na |
| 化合物B | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li |
| 化合物C | Cu | -(CH ₂) ₃ CO ₂ K | -(CH ₂) ₃ CO ₂ K | -(CH ₂) ₃ CO ₂ K | -(CH ₂) ₃ CO ₂ K |
| 化合物D | Cu | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li | -CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ Li |
| 化合物E | Cu | -(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ Li | -(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ Li | -(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ Li | -(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ Li |

[0086] [表2]



| | M | R ₁ | n | R ₂ | m |
|------|----|---|---|---|---|
| 化合物F | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | 3 | -(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃ | 1 |
| 化合物G | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | 2 | -(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃ | 2 |
| 化合物H | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | 3 | -(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH(CH ₃)CH ₂ OH | 1 |
| 化合物I | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | 2 | -(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH(CH ₃)CH ₂ OH | 2 |
| 化合物J | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | 3 | -(CH ₂) ₃ SO ₂ N(C ₂ H ₄ OH) ₂ | 1 |
| 化合物K | Cu | -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li | 3 | -(CH ₂) ₃ CO ₂ Li | 1 |

表中、(SO₂R₁)、(SO₂R₂)の各置換基の導入位置順序は順不同である。

(上述(a)－1～(a)－4で表される異性体を表す)

m、nの値は、フタロシアニン誘導体合成時に用いたフタロニトリル誘導体の仕込みモル比である。

[0087] 一般に、シアン系染料を含有したインク組成物を用いてインクジェット専用記録媒体(特に光沢系記録媒体)等にベタ印刷した場合に、ブロンズ現象が見られることがある。そのようなシアン系染料の中でも、耐光性及び耐ガス性の両方に優れたシアン系染料ほど、それを含有したインク組成物を用いてインクジェット専用記録媒体(特に光沢系記録媒体)等にベタ印刷した場合、ブロンズ現象が強くなる傾向がある。

耐光性及び耐ガス性の両方に優れ、かつ、ブロンズ現象がなく、高画質なインクジェット記録物を得るためには、更には、空気中に存在するオゾン、窒素酸化物や硫黄酸化物存在下のような酸化性ガス雰囲気下での変退色を防止できるインクジェット記録物を得るためには、上述のシアン系染料に下記のカルボキシル基を有する芳香族化合物を含有せしめることにより達成することができる。

[0088] 染料の含有量は、一般式(I)で表される化合物の種類、溶媒成分の種類等により決められるが、インク組成物全重量に対し、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%の範囲である。0.1重量%以上とすることで、記録媒体上での発色性又は画像濃度を確保でき、10重量%以下とすることで、インク組成物の粘度調整が容易となり吐出信頼性や目詰まり性等の特性が容易に確保できる。

[0089] 本発明のインク組成物は、上記のような、シアン系染料を含有したインク組成物を用いてベタ印刷した場合に見られるブロンズ現象を弱める、もしくは無くするために、カルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩を少なくとも1種含有する。

本発明においては、水と上記一般式(I)で表されるシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩を少なくとも1種含有するインク組成物であれば、シアンインク組成物は勿論のこと、例えば、ブラックインク組成物等のシアンとは異なる色のインク組成物であっても、ベタ印刷した場合に見られるブロンズ現象を弱める、もしくは無くすることができる。これら各種のインク組成物を作製するためには、従来公知の他の染料と併用することができる。

[0090] 本発明で使用されるカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、分子構造中にカルボキシル基を少なくとも1つ有する芳香族化合物又はその塩であればいかなるものでも良いが、カルボキシル基は1つであるものが好ましく、また、ナフタレン骨格を有するものが好ましい。ナフタレン骨格にカルボキシル基とともに—OR基(Rは水素原子または炭素数1〜6のアルキル基)を有するものも好ましく用いることができ、ナフタレン骨格を有する化合物又はその塩においてカルボキシル基、—OR基は1つであることが好ましい。また、2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物又はその塩がより好ましく、さらに好ましいものとしては、2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物のアルカリ金属塩が挙げられる。2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物のアルカリ金属塩の中でもリチウム塩が、耐ブロンズ性の改善の点で特に好ましいばかりでなく、耐目詰り性の点でも好ましい。

[0091] カルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、具体的には、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、6-プロポキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等及びそれらの塩(特に、リチウム塩)が挙げられる。

カルボキシル基を有する芳香族化合物の塩は、塩の形で添加され、インク中に含

有されることも可能であり、また、カルボキシル基を有する芳香族化合物と塩基とが別々に添加され、インク中に含有されることも可能である。

[0092] これらのカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有量は、カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の種類、染料の種類、溶媒成分の種類等により決められるが、インク組成物全重量に対し、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは、0.5～5重量%の範囲である。

[0093] 本発明のインク組成物においては、シアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有比率は、重量比で、好ましくは1:0.1～1:10、より好ましくは1:0.3～1:6の範囲であることが好ましい。1:0.1よりもカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の比率を高くすることで、ブロンズ現象の改善効果が十分に得られ、また、1:10よりもカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の比率を低くすることで、目詰まり信頼性などを容易に確保できる。

[0094] 所定の染料およびカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の量を安定して溶解させるためには、インク組成物のpH(20℃)は8.0以上であることが好ましい。また、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を考慮すると、インク組成物のpHは10.5以下であることが好ましい。これらの事項をよりよく両立させるためには、インク組成物のpHを8.5～10.0に調整することがより好ましい。

[0095] 本発明のインク組成物は、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び／又は糖類から選ばれる保湿剤を含むことができる。

保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制してインクを保湿することができる。また、水溶性有機溶剤であれば、吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させることなく粘度を容易に変更させたりすることができる。

[0096] 水溶性有機溶剤は、溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ジエ

チレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、 γ -ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が望ましい。

[0097] また、糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。

保湿剤は、インク組成物全量に対して好ましくは5〜50重量%、より好ましくは、5〜30重量%、さらに好ましくは、5〜20重量%の範囲で添加される。5重量%以上であれば、保湿性が得られ、また、50重量%以下であれば、インクジェット記録に用いられる粘度に調整しやすい。

[0098] また、本発明のインク組成物には、溶剤として含窒素系有機溶剤を含んでなることが好ましい。含窒素系有機溶剤としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン, 2-ピロリドン, N-メチル-2-ピロリドン, ϵ -カプロラクタム等が挙げられ、中でも、2-ピロリドンが好適に用いられることができる。それらは、単独または2種以上併用して用いられることもできる。

その含有量は、0. 5〜10重量%が好ましく、さらに好ましくは、1〜5重量%である。その含有量を、0. 5重量%以上とすることで、添加することによる本発明の色材の溶解性向上を図ることができ、10重量%以下とすることで、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を悪化させることがない。

[0099] また、本発明のインク組成物には、インクの速やかな定着(浸透性)を得ると同時に、1ドットの真円度を保つのに効果的な添加剤として、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。

[0100] 本発明に用いられるノニオン系界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。アセチレングリコール系界面活性剤として、具体的には、サーフィノール465、サーフィノール104(以上、Air Products and Chemicals, Inc. 製、商品名)、オルフィンSTG、オルフィンPD001(以上、日信化学工業(株)製、商品名)等が挙げられる。その添加量は好ましくは0. 1〜5重量%、より好ましくは0. 5〜2重量%である。添加量を0. 1重量%以上とすることで、十分な浸透性を得ることが

でき、また、5重量%以下とすることで、画像のにじみの発生を防止し易い。

[0101] さらに、ノニオン系界面活性剤に加えて、浸透促進剤として、グリコールエーテル類を添加することにより、より浸透性が増すとともに、カラー印刷を行った場合の隣り合うカラーインクとの境界のブリードが減少し、非常に鮮明な画像を得ることができる。

[0102] 本発明で用いることのできるグリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。その添加量は好ましくは3〜30重量%、より好ましくは5〜15重量%である。添加量が3重量%未満であると、ブリード防止の効果が得られない。また、30重量%を越えると画像のにじみが発生するばかりか、油状分離が起きるためにこれらのグリコールエーテル類の溶解助剤が必要となり、それに伴ってインクの粘度が上昇し、インクジェットヘッドでは吐出が難しくなる。

[0103] さらに、本発明のインク組成物には、必要に応じて、トリエタノールアミンやアルカリ金属の水酸化物等のpH調整剤、尿素およびその誘導体等のヒドロトロピー剤、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤等が添加されてもよい。

[0104] 本発明のインク組成物の調製方法としては、たとえば、各成分を十分混合溶解し、孔径0.8 μ mのメンブランフィルターで加圧濾過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理して調製する方法などがある。

[0105] 次に、上述のインク組成物を用いた本発明の記録方法について説明する。本発明の記録方法はインク組成物を微細孔から液滴として吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方式がとりわけ好適に使用できるが、一般の筆記具用、記録計、ペンプロッター等の用途にも使用できることは言うまでもない。

[0106] インクジェット記録方式としては、従来公知の方式はいずれも使用でき、特に圧電素子の振動を利用して液滴を吐出させる方法(電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法)や熱エネルギーを利用する方

法においては優れた画像記録を行うことが可能である。

実施例

[0107] 次に、本発明の実施例と比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

なお、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0108] [実施例1〜17及び比較例1〜5]

実施例1〜17及び比較例1〜5のインク組成物を表3に示す配合割合で各成分を混合して溶解させ、孔径1 μ mのメンブランフィルターにて加圧濾過を行なって、各インク組成物を調製した。

[0109] [表3]

| 色材 | 実施例 | | | | | | | | | | | | | | | | | 比較例 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | | | | | | | | | |
| 表1記載の化合物A | 3 | 1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表1記載の化合物B | | | | 3 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表1記載の化合物C | | | | | | 5 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | | | | | |
| 表1記載の化合物D | | | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表1記載の化合物E | | | | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表2記載の化合物F | | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表2記載の化合物G | | | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表2記載の化合物H | | | | | | | | | | | | 2 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表2記載の化合物I | | | | | | | | | | | | | | 0.1 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表2記載の化合物J | | | | | | | | | | | | | | | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表2記載の化合物K | | | | | | | | | | | | | | | | | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CI.ダイレクトブルー-86 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CI.ダイレクトブルー-199(*1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 5 | | | | | | | | | | | | | |
| グリセリン | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | | | 10 | 5 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 2 | 10 | 10 | 10 | 10 | | | | | | | | | | | | | |
| トリエチレングリコール | 7 | 7 | 7 | 7 | 5 | 17 | 17 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 15 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 7 | 17 | | | | | | | | | | | | |
| 2-ピロリドン | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | | | | | | | | | | | |
| オルフィンE1010(日信化学工業(株)製) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | 1 | 1 | 0.5 | | | | | | | 0.5 | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | |
| オルフィンPD001(日信化学工業(株)製) | | | | | 0.5 | | | 0.5 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | | | | | | | | | 10 | | | 9 | 9 | | | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | 9 | 10 | | 10 | 10 | | | 10 | 10 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | | | | | | | | | | | | |
| LiOH・水合物 | | | | | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | | 0.5 | 0.5 | 0.3 | | 0.2 | | 0.3 | 1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | | 0.1 | | | | | | | | | | | | |
| NaOH | 0.7 | 0.03 | 2 | 0.7 | | | | | 1 | | | | 0.3 | | 0.5 | | | | | | 0.2 | | | | | | | | | | | | | |
| トリエタノールアミン | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | | | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | | | | | | | | | | | | |
| 2-ナフトエ酸 | | | | | 2 | | | | | 2 | 2 | | | | 2 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 安息香酸 | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 | 3 | 0.1 | 10 | 3 | | | | | | | 1 | 1 | | | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| 4-ヒドロキシ安息香酸 | | | | | | | | | | | | | 0.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6-メトキシ-2-ナフトエ酸 | | | | | | 1.5 | | 0.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-メトキシ-1-ナフトエ酸 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4-ブチロリン | | | | | | | | 1.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Proxel XL-2 (AVECIA(株)製) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | | | | | | | | | | | |
| 水 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | | | | | | | | | | | | | |

単位:質量%

*1:図1に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

[0110] なお、表中に示すインク組成物の各成分はインク組成物全量に対する各成分の重量%を示し、残量は水である。

[0111] 上記の実施例1〜17及び比較例1〜5に記載のインク組成物を、インクジェットプリンタEM930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて、これの専用カートリッジ(Cyan室)に充填して、インクジェット専用記録媒体(PM写真用紙、専用光沢フィルム:いずれもセイコーエプソン株式会社製)に印字し、各評価を行なった。得られた結果を表4に示す。

[0112] 《ブロンズ評価》

上記のカートリッジを用い、1インチ平米当たり1.5〜2.2mgの打ち込み量になるようにベタ印字し得られた印刷物を、光沢度計(PG-1M:日本電色工業株式会社)を用いて測定し(測定角度60°)、光沢度を求めた。印字は、25℃40%RHの環境で行った。

得られた光沢度と以下の式から得た値をブロンズの判定基準とした。

[0113] 光沢度(印刷物)−光沢度(記録媒体)

[評価基準]

評価A:15未満

評価B:15以上35未満

評価C:35以上55未満

評価D:55以上

[0114] 《耐オゾン性評価》

上記のカートリッジを用い、OD(Optical Density)が、0.9〜1.1の範囲に入るように印加 Duty を調整して印刷を行って得られた印刷物を、オゾンウエザーメーターOMS-H型(商品名、(株)スガ試験機製)を用い、24℃、相対湿度60%RH、オゾン濃度20ppmの条件下にて、印刷物を所定時間(6, 12時間)曝露した。

曝露後、それぞれの印刷物のODを、濃度計(「Spectrolino」Gretag社製)を用いて測定し、次式により光学濃度残存率(ROD)を求め、下記判定基準により、評価した。

[0115] $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$

D:曝露試験後のOD

D₀:曝露試験前のOD

(但し、測定条件は、Filter:Red, 光源:D50, 視野角:2度)

[判定基準]

評価A:RODが90%以上

評価B:RODが80%以上90%未満

評価C:RODが70%以上80%未満

評価D:RODが70%未満

[0116] 《耐目詰り性評価》

上記のカートリッジをインクジェットプリンタEM930C(セイコーエプソン株式会社製)に充填し、初期的に正常に吐出することを確認後、本体電源を切り、インクカートリッジを装填した状態のまま、40℃、20%RHの環境下に放置した。所定の時間放置後、EM930Cを取り出し、温度が常温にまで下がるのを待って電源を入れ、インクが正常に吐出するかを見た。また正常に吐出しない場合は、EM930C所定のクリーニング回復動作を行い、その後印字を行って、正常に吐出するようになるまでのクリーニング回復動作の必要回数を求め、下記基準により評価した。

[0117] [判定基準]

評価A:電源ON、またはクリーニング動作1回で正常に吐出

評価B:クリーニング動作2〜3回で正常に吐出

評価C:クリーニング動作4〜6回で正常に吐出

評価D:クリーニング動作を6回行っても正常に吐出しない

[0118] [表4]

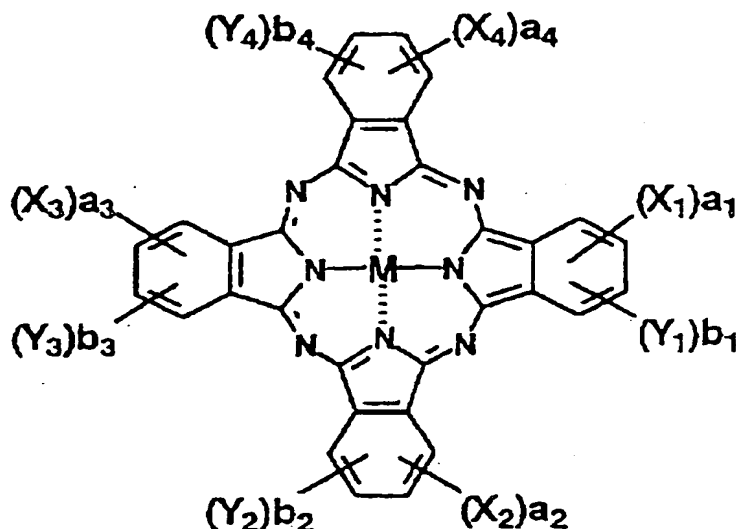
| | | ブロンズ | 耐オゾン性 | | | | 耐目詰り性 | |
|-----|----|------|--------|------|----------|------|-------|------|
| | | | PM写真用紙 | | 専用光沢フィルム | | 30日 | 180日 |
| | | | 6時間 | 12時間 | 6時間 | 12時間 | | |
| 実施例 | 1 | B | A | B | B | C | B | C |
| | 2 | A | B | C | B | C | B | B |
| | 3 | A | B | C | B | C | B | C |
| | 4 | A | A | B | B | C | B | B |
| | 5 | A | A | B | A | C | A | B |
| | 6 | A | A | B | A | C | A | A |
| | 7 | C | A | B | A | C | A | A |
| | 8 | A | B | C | B | C | A | B |
| | 9 | A | B | C | B | C | A | B |
| | 10 | A | A | B | A | B | A | B |
| | 11 | B | A | A | A | B | B | B |
| | 12 | A | A | B | A | C | A | B |
| | 13 | B | A | B | A | C | B | B |
| | 14 | A | A | B | A | C | A | A |
| | 15 | C | A | A | A | B | B | C |
| | 16 | A | A | B | A | C | A | A |
| | 17 | C | A | B | A | C | B | C |
| 比較例 | 1 | A | D | D | D | D | B | B |
| | 2 | D | C | D | D | D | A | B |
| | 3 | B | C | D | D | D | A | B |
| | 4 | D | A | B | B | C | B | B |
| | 5 | D | A | B | A | C | A | A |

請求の範囲

- [1] 少なくとも、水と下記一般式(I)で表されるシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含んでなることを特徴とするインク組成物。

一般式(I)

[化1]



(式中 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-\text{Z}$ 及び $-\text{SO}_2-\text{Z}$ のいずれかを表す。ここで、 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイル

オキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基またはイオン性親水性基を表し、各々の基は、さらに置換基を有していてもよい。

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。そして $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、すべてが同時に0になることはない。
 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

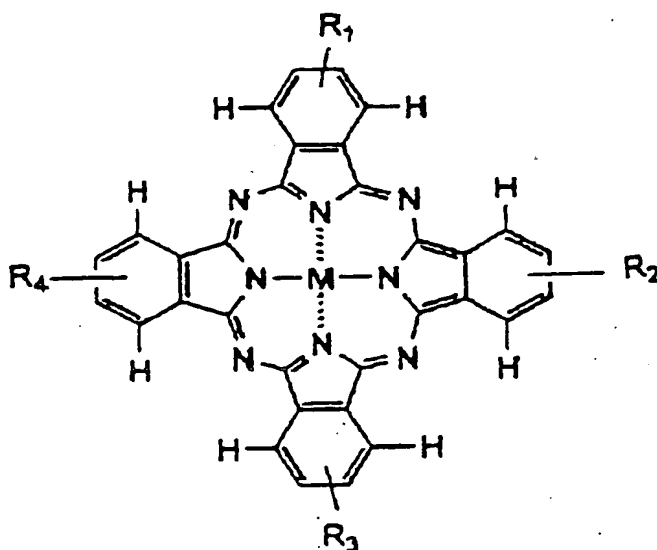
Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

但し、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基であるかまたはイオン性親水性基を置換基として有する基である。）

- [2] 前記一般式(I) で表されるシアン系染料が下記一般式(II)で表されることを特徴とする請求項1記載のインク組成物。

一般式(II)

[化2]



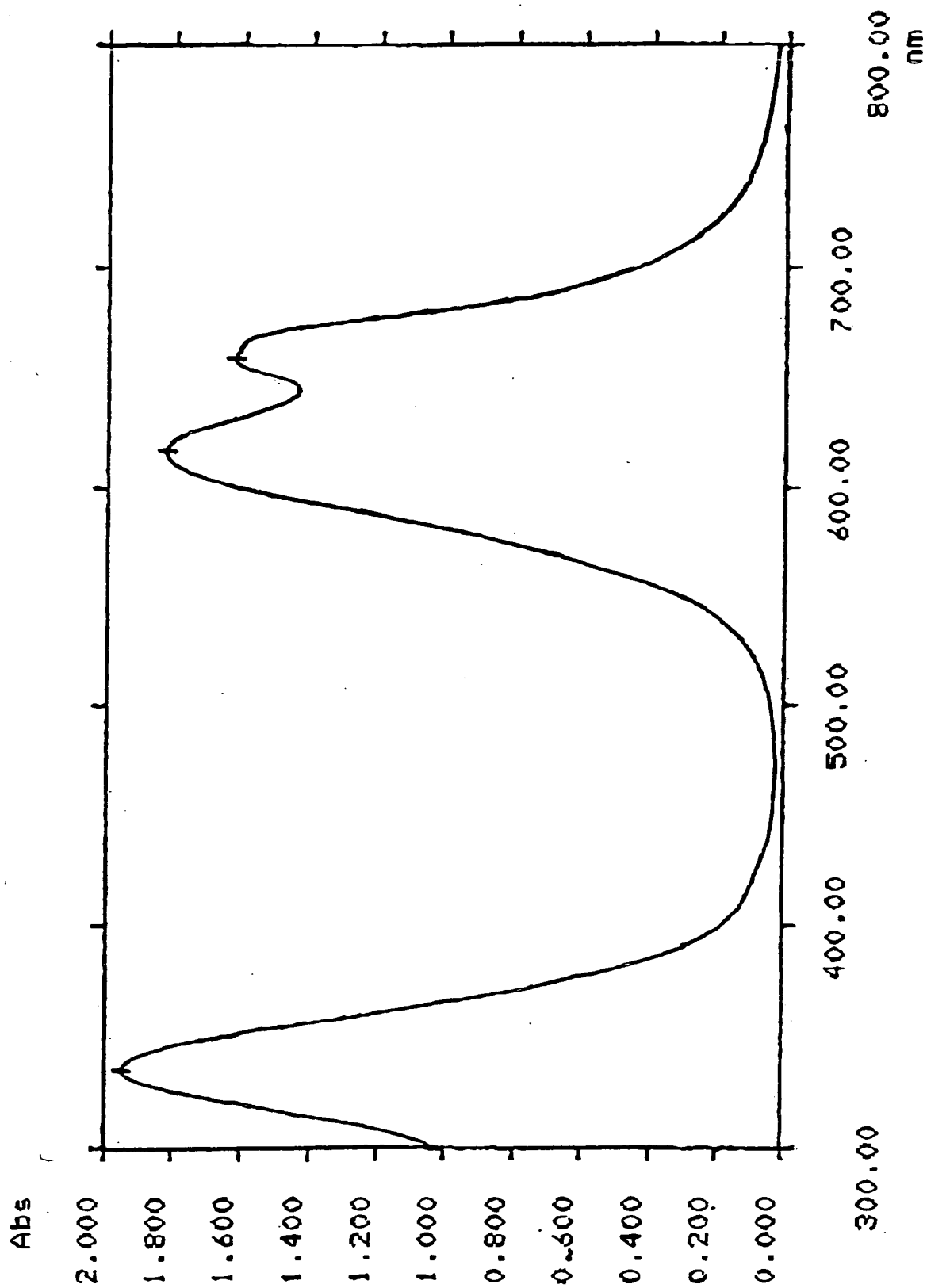
(式中、Mは一般式(I)におけると同義であり、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に $-\text{SO}_2\text{Z}$ を表す。Zは一般式(I)におけると同義である。但し、4つのZのうち少なくとも1つはイオ

ン性親水性基を置換基として有する。)

- [3] 前記シアン系染料が、前記一般式(II)におけるMが銅元素であり、イオン性親水性基を有するZがスルホアルキル基である請求項2記載のインク組成物。
- [4] 前記スルホアルキル基のカウンターカチオンがリチウムカチオンである請求項3に記載のインク組成物。
- [5] 前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、カルボキシル基を1つ有する芳香族化合物及び／又はその塩である、請求項1〜4のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [6] 前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩である、請求項1〜5のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [7] 前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシル基と、 $-OR$ 基(Rは水素原子又は炭素数1〜6のアルキル基)とを有する化合物である、請求項6に記載のインク組成物。
- [8] 前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシル基を一つと、 $-OR$ 基(Rは水素原子又は炭素数1〜6のアルキル基)を一つとを有する化合物である、請求項7に記載のインク組成物。
- [9] 前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、2位にカルボキシル基を有する化合物及び／又はその塩である、請求項6〜8のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [10] 前記2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、6-プロポキシ-2-ナフトエ酸及びそれらの塩の少なくとも一種である、請求項9に記載のインク組成物。
- [11] 前記塩が、リチウム塩である、請求項1〜10のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [12] 前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量

- に対して0.1～10重量%含んでなる、請求項1～11のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [13] 前記シアン系染料と、前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有比率が、重量比で1:0.1～1:10の範囲である、請求項1～11のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [14] 更に、ノニオン系界面活性剤を含んでなる、請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [15] 前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤である、請求項14に記載のインク組成物。
- [16] 前記ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1～5重量%含んでなる、請求項14または15に記載のインク組成物。
- [17] 更に、浸透促進剤を含んでなる、請求項1～16のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [18] 前記浸透促進剤が、グリコールエーテルである、請求項17に記載のインク組成物。
- [19] 20℃におけるインク組成物のpHが、8.0～10.5である、請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [20] インクジェット記録方法において用いられる、請求項1～19のいずれか一項に記載のインク組成物。
- [21] 前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である、請求項20に記載のインク組成物。
- [22] インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～21のいずれか一項に記載のインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。
- [23] 請求項1～21のいずれか一項に記載のインク組成物を用いて記録された、又は請求項22に記載の記録方法により記録されたことを特徴とする記録物。

[図1]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.